

JPO 2004-1539

JPN 11

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302373

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C08G 65/28  
C08G 59/06

(21)Application number : 10-129483

(22)Date of filing : 22.04.1998

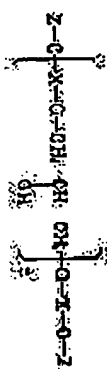
(71)Applicant : TOTO KASEI CO LTD  
(72)Inventor : GUNJI MASAO  
ASANO CHIAKI  
SATO HIROSHI

## (54) THERMOPLASTIC POLYHYDROXYPOLYETHER RESIN AND INSULATING FILM MOLDED THEREFROM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject resin having a specific structure, used for electric and electronic fields such as an electrical laminate, a binder for magnetic tapes, an insulating varnish or an autohesion enamel electric wire varnish, adhesives, insulating coating materials, films, or the like, and excellent in heat and water resistances and adhesion.

**SOLUTION:** This resin is represented by formula I [Xs are each a group represented by formula II (R1 to R4 are each H, a 1-5C alkyl or a halogen) or formula III or IV [Y is SO2, CH2 or the like; (m) is 0 or 1]; when the ratio of Xs represented by formula II is A mol.% based on the whole Xs, the ratio of Xs represented by formula III is B mol.% based on the whole Xs and the ratio of Xs represented by formula IV is C mol.% based on the whole Xs,  $B \geq 8$ ;  $100 \geq (A+B) \geq 70$ ;  $0 \leq C \leq 30$  and  $(A+B+C)=100$ ; Z is H or a group represented by formula V; (n) is  $\geq 21$  and has 10,000-200,000 molecular weight. A halogen in an amount of preferably 5-40 wt.% is introduced into the resin. The resin is obtained by carrying out a condensation reaction of dihydric phenols with epichlorohydrin in the presence of an alkali metal hydroxide in an unreactive solvent.



file:///C:/WDOCUMENT~1/W정해경/WLOCALS~1/WTemp/W50LUJHTQ.htm

2004-1

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願

特開平1

(43) 公開日 平成11

(51) Int. Cl.

識別記号

P I

C 0 8 G 65/28  
59/06C 0 8 G 65/28  
59/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 1

(21) 出願番号

特願平10-129483

(22) 出願日

平成10年(1998) 4月22日

(71) 出願人

000221557

都化成株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町

(72) 発明者

軍司 雅男

東京都江戸川区東葛西3丁目

都化成株式会社研究所内

(72) 発明者

浅野 千明

東京都江戸川区東葛西3丁目

都化成株式会社研究所内

(72) 発明者

佐藤 幹

東京都江戸川区東葛西3丁目

都化成株式会社

(74) 代理人

弁理士 佐田 哲郎

(54) 【発明の名称】 熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂及びそれから成形した耐熱性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 吸水性が小さく、密着性があり、ガラス転移点  
が150℃を超え、かつ高温度に於ける剛性強度保  
持率の高い、熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂  
及び耐熱性絶縁フィルムを提供する。

【解決手段】 フルオレン骨格及びハイドロキノン骨格を  
必須構成成分として、フルオレン骨格成分を8モル%以  
上含有し、かつフルオレン骨格及びハイドロキノン骨格  
構成成分が70モル%以上である、式化1で表される分  
子量が10,000から200,000の熱可塑性ポリ  
ヒドロキシポリエーテル樹脂及びそれから成形される耐  
熱性絶縁フィルム。

(2)

特開平1

2

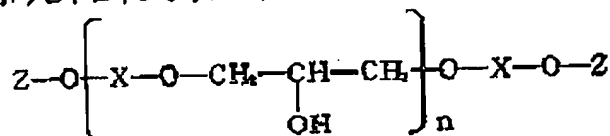
1

【特許請求の範囲】

\*ル樹脂。

【請求項1】 式化1で表され、分子量が10,000から200,000の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテ\*

【化1】



式化1中、Xは式化2、式化3及び式化4で表されるものであり、Xが式化2である割合が全XのAモル%、Xが式化3である割合が全XのBモル%、Xが式化4である割合が全XのCモル%とするとき、

B ≥ 8

100 ≥ A + B ≥ 70

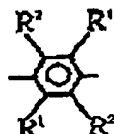
0 ≤ C &lt; 30

A + B + C = 100

であり、Zは水素原子または式化5のいずれかであり、

nは2以上の値である、

【化2】

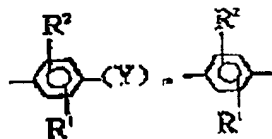


式化2中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子から選ばれるものである。

【化3】



【化4】



式化4中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子から選ばれるものであり、Yは-SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, または-O-の

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気テープバインダー、絶縁ワニス、絶縁ワニス等の電気・電子分野及び接着フィルム等として用いられる耐熱性に優れた熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂から成形した絶縁性フィルムに

【0002】

【従来の技術】従来より熱可塑性ポリエーテル樹脂はフェノキシ樹脂として、電気・電子分野では、磁気テープバインダーの電気機械の絶縁ワニスや接着フィルム等として使用されてきた。しかしながら、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂は、高温・高湿といった環境において、特に密着性が低下するという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、密着性及び耐熱性に優れた熱可塑性ポリエーテル樹脂及び該樹脂から成形されるフィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決する為の手段】本発明は、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂中にフルオロキノン骨格を導入することにより、優れた、かつ高温域で密着性の保持率が高い熱可塑性ポリエーテル樹脂を得る。

【0005】すなわち、請求項1の如く表され、分子重量範囲が10,000

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した標準ポリスチレン換算分子重量である。以下、分子重量というのとき平均分子重量をいう)の熱可塑性

(3)

特開平1

3

4

 $B \geq 8$  $100 \geq A + B \geq 70$  $0 \leq C < 30$  $A + B + C = 100$ 

であり、Zは水素原子または式化5のいずれかであり、  
nは2以上の値である。

【0008】

【化2】

【0009】式化2中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、またはハロゲン原子から選ばれるものであり、同一であってもよいし、異な

【0010】

【化3】

【0011】

【化4】

【0012】式化4中、 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、またはハロゲン原子から選ばれるものであり、Yは $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、または $-O-$ のいずれかであり、mは0または1の値である。 $R^1$ 、 $R^2$ は同一であってもよいし、異な

【0013】

【化5】

【0014】請求項2の発明は、上記式化1で表され

分子重量範囲が10,000~200,000の熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂から成形された透明性フィルムである。

【0015】熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂において、分子重量が10,000未満では、熔融粘度が小さく自己造膜性を示さない。また分子重量が200,000を超えると、溶剤で溶解しても、一般に工業的に利用されている溶媒濃度である70重量%から40重量%の濃度では、溶液粘度が高過ぎ、このために製造使用可能な溶液粘度にするために溶剤を多量に加えなければならず、プロセス経済上好ましくない。また、地球環境に対してもVOC（揮発性有機化合物）を可能な限り低減する方向にある現状では好ましいとは言えない。こうしたことから、分子重量は好ましくは15,000~100,000、より好ましくは20,000~65,000である。

【0016】本発明の熱可塑性ポリヒドロキシポリエー

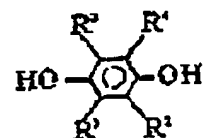
素の種類はいずれのものでもよいが、  
らは市販されている臭素化合物、塩素化合物の中から上記ハロゲン含有量のあることになる。

【0017】ポリヒドロキシポリエーテルは、二価フェノール類とエポクロールによる方法、二価フェノール類のジエーテルと二価フェノール類の付加重合反応を行っているが、本発明に用いられるポリエーテル樹脂はいずれの方法によるもの

【0018】二価フェノール類とエーテルを直接反応させる場合を例にとり説明。フェノール類として、9,9'-ビス(4-フルオレン)及び下記的一般式(1)例えば、ハイドロキノン、2,5-ジヒドロキノン等が挙げられるが、特にこれらではない。また、下記的一般式(2)は、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ビスヒドロキノン等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。これら二価フェノール類は、単独、2種類以上を併用しても良い。9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと二価フェノールの8モル%以上は必要である。即ち、8モル%未満では与するフルオレン骨格の導入効果を得られない。また、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと二価フェノールの70モル%の付与に与するフルオレン骨格の導入効果が十分でなく、耐熱性、下記の式化7で表される二価フェノールと二価フェノールの9モル%以上は必要である。

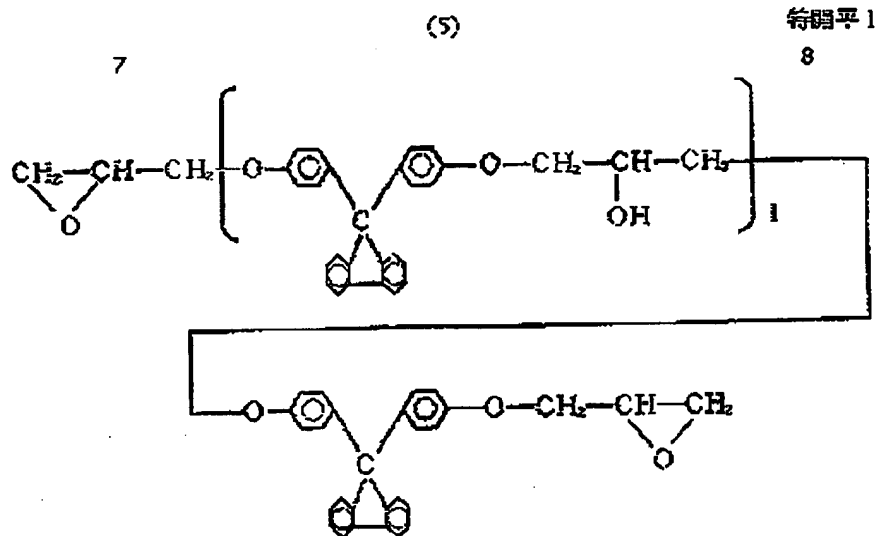
【0019】

【化6】



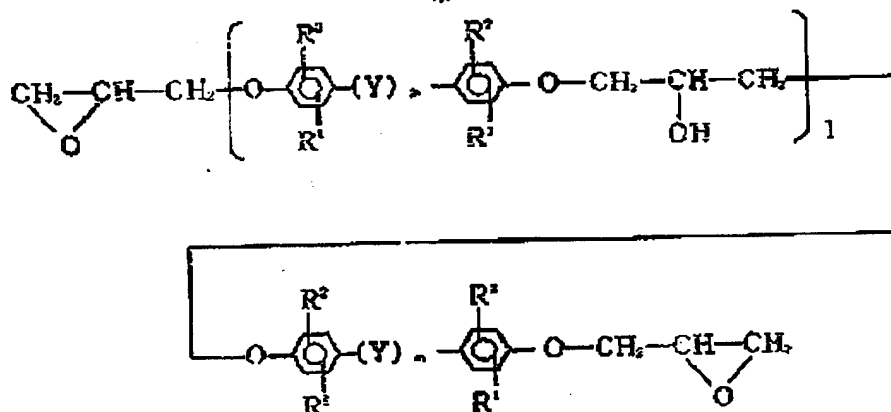
【0020】式化8中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は





【0030】式9中1は0より大きい値である。  
【0031】

\*【化10】



【0032】式10中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、炭素数1～5のアルキル基、またはハロゲン原子のいずれかであり、Yは-SO<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, または-O-のいずれかであり、mは0または1の値であり、1は0より大きい値である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0033】

【化11】



【0034】この様にして合成された熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂は耐熱性、信頼性のある物質で

【0035】

30 【実施例】以下、実施例に基づき本発明を実施する。以下の実施例及び比較例に於いて「部」を示す。

【0036】

【実施例1】ハイドロキノン骨格を主成分とする樹脂。具体的にはYDC-1312 (当量重175.6g/eq, 融点142部, 9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル (アドケムコ製, 水酸基当量198.8部, シクロヘキサノールとして2エチル4メチルイソプロパノールを2E4M2と略す) 0.1部, 温度計, 冷却管, 窒素ガス導入管のガラス製セパラブルフラスコに仕込

40

9

た。この樹脂を合成樹脂ワニスIとした。

【0037】合成樹脂ワニスIを離型フィルム(PE T)へ溶剤乾燥後の樹脂厚みが60 $\mu$ mになるようにローラーコーターにて塗布し、130℃~150℃、5分~15分間溶剤乾燥を行って絶縁性フィルムを得た。また、標準試験板(PM-3118M、日本テストパネル工業製)に絶縁性フィルムと35 $\mu$ m銅箔を重ねて、ドライラミネーターにより160℃でラミネートして、銅箔剥離強さ測定用試験板を得た。

【0038】試験方法は次の通りである。

銅箔剥離強さ: 25℃と150℃の雰囲気下で測定を行った。

ガラス転移温度: ラミネートせずに絶縁性フィルムのままでTMA測定を行った。

吸水率: ラミネートせずに絶縁性フィルムのまま、85℃、100%×100時間での吸水率の測定を行った。

【0039】得られた絶縁性フィルムのガラス転移点は173℃、吸水率は1.4%で、銅箔剥離強さは25℃においては、2.1kgf/cm、150℃では、2.1kgf/cmであった。この実施例ではフルオレン骨格を49.7モル%、及びハイドロキノン骨格を50.3モル%含有するもので、従来のポリヒドロキシポリエーテル樹脂に比較し、ガラス転移点が高く、同時に吸水率が小さくなっている。ガラス転移点が高温度側に移行したことにより、高温度における銅箔剥離強さの低下が小さいのが特徴である。即ち、室温近辺の25℃と150℃の高温度下における銅箔剥離強さが、同じ値で耐熱性が高いことを示している。

【0040】

【実施例2】ハイドロキノン骨格を有するエポキシ樹脂。具体的にはYDC-1312(前述)を81.8部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂。具体的にはYD-128(京都化成製、エポキシ当量186.5g/eq)を120.0部、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(前述)を198.2部、シクロヘキサノン171.7部、触媒として2E4MZO、16部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口ガラス製セパラブルフラスコに仕込み、大気圧下で、反応温度を160℃~170℃に保ち10時間攪拌した後、シクロヘキサノン128.6部、メチルエチルケトン300.0部を加えて、フェノール性ヒドロキシ当量16、100g/eq、NV、40.

(5)

特開平1

10

175℃、銅箔剥離強さは、25℃/cm、150℃では、1.9kgf/cm、150℃では、1.9kgf/cmが高いことと併せて、高温側での銅箔剥離強さが高いことを示している。

【0042】

【実施例3】ハイドロキノン骨格を有する樹脂。具体的にはYDC-1312(前述)を9.9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(前述)を203.4部、テトラオールA(デットシプロミド製、水酸当量8.1、臭素含有量58.6%)を、イソブチルケトン214.3部、ニルフォスフィン(北興化学製)0.1部、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口ガラス製セパラブルフラスコに仕込み、反応温度を115℃~125℃に保ち、メチルイソブチルケトン285.0部、キシ当量8、100g/eq、NV、粘度3.310cps/25℃、重量100のポリヒドロキシポリエーテルブチルケトンワニスを990部得た。樹脂ワニスIとした。合成樹脂ワニスI以外は実施例1と全く同様に絶縁性剥離強さ測定用試験板を得た。

【0043】得られた絶縁性フィルム。169℃、銅箔剥離強さは、25℃/cm、150℃では、1.9kgf/cm、150℃では、1.9kgf/cmが高いことと併せて、高温側での銅箔剥離強さが高いことを示している。

【0044】

【実施例4】ハイドロキノン(中央当量55.0g/eq)を65.1部(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン3.1部、エピクロルヒドリンを6.5部、触媒として48.4 $\mu$ m水溶液60.0部を、攪拌装置、窒素ガス導入装置を備えた4つ口ガラス製セパラブルフラスコに仕込み、常圧で、反応温度を保ち11時間攪拌した後、n-ブチルアルコールを4.1部、純化し、トルエンを312.0部を加えて、フェノール性ヒドロキシ当量16、100g/eq、NV、40.

## 11

【0045】得られた絶縁性フィルムのガラス転移点は168℃、銅箔剥離強さは、25℃では、1.9 kgf/cm、150℃では、1.8 kgf/cmで、耐熱性が高いことと併せて、高温側での銅箔剥離強さの保持力が高いことを示している。

## 【0046】

【比較例1】ビスフェノールA型エポキシ樹脂具体的にはYD-128（前述）を226.3部、9,9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（前述）を198.6部、メチルイソブチルケトン182.1部、触媒としてトリフェニルフォスフィン（前述）0.25部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製バラブルフラスコに仕込み、大気圧下で、反応温度を115℃～125℃に保ち10時間攪拌した後、メチルイソブチルケトン165.5部を加え、エポキシ当量5.503 g/eq、NV. 5.0%、溶液粘度2.830 cps/25℃、重合平均分子重14,600のポリヒドロキシポリエーテル樹脂のメチルイソブチルケトンワニス833部得た。この樹脂を合成樹脂ワニスVとした。合成樹脂ワニスVを使用した以外は実施例1と全く同様に絶縁フィルム及び銅箔剥離強さ測定用試験板を得た。この比較例はフルオレン骨格のみを導入し、ヒドロキノン骨格を導入しないポリヒドロキシポリエーテル樹脂について実施したもの例である。得られた絶縁性フィルムのガラス転移点は、155℃であった。銅箔剥離強さは、25℃では、2.2 kgf/cmであったが、150℃では、0.7 kgf/cmとなり、高温側での銅箔剥離強さの低下が著しいことを示している。

## 【0047】

【比較例2】ヒドロキノン骨格を有するエポキシ樹脂、具体的にはYDC-1312（前述）を67.3部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、具体的にはYD-128（前述）を161.4部、9,9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン（前述）を151.6部、ヒドロキノン（前述）を19.7部、シクロヘキサノン171.7部、触媒として2E4MZ0.16部を、攪拌装置、温度計、冷却管、窒素ガス導入装置を備えた4つ口のガラス製バラブルフラスコに仕込み、反応温度を160℃～170℃に保ち10時間攪拌した後、シクロヘキサノン128.6部、メチルエチルケトン300.0部を加えて、エポキシ当量15.90

## (7)

## 特開平1

## 12

れているポリヒドロキシポリエーテルしたもの例である。得られた絶縁性フィルムは、158℃であった。銅箔剥離強さは、2.1 kgf/cmであったが、0.8 kgf/cmとなり、高温側の低下が著しいことを示している。

## 【0048】

【比較例3】ビスフェノールAを基本成分とするエポキシ樹脂、YP-50SEK35（当量35.300 g/eq、重合平均分子重300、メチルエチルケトンワニス、ポリヒドロキシポリエーテル樹脂）を例1と全く同様に絶縁フィルム及び用試験板を得た。この比較例は従来の実施例1と全く同様に絶縁性フィルム及び銅箔剥離強さ測定用試験板を得た。この比較例は従来の技術に基づいて実施したもの例である。得られた絶縁性フィルムは、85℃と低く、これに伴って銅箔剥離強さは、25℃では、1.1 kgf/cm、150℃では、0.2 kgf/cmとなり、高温側の低下が著しいことを示している。

## 【0049】

【比較例4】ビスフェノールA及びヒドロキノン骨格を基本構成成分とするエポキシ樹脂、AM40（京都化成製、エポキシ当量40.0、臭素含有量25.0%、重合平均分子重100、シクロヘキサノン・メチルエチルケトンワニス、NV. 40%、臭素化ポリヒドロキシポリエーテル樹脂）を使用した以外は実施例1と全く同様に絶縁フィルム及び銅箔剥離強さ測定用試験板を得た。この比較例は従来の技術に基づいて実施したもの例である。得られた絶縁性フィルムは、158℃と低く、これに伴って銅箔剥離強さは、25℃では、1.1 kgf/cmであったが、150℃では、0.2 kgf/cmとなり、高温側での銅箔剥離強さの低下が著しいことを示している。また、吸水率も低い。

【0050】以上の実施例及び比較例の特性値を表1にまとめて示す。表1に示すように、実施例1の銅箔剥離強さは、比較例のそれよりも1 kgf/cmは大きくなっていて、150℃でも1 kgf/cm以上を維持している。



(8)

特開平1

14

13

【0051】

\* \* 【表1】

	フルオレン 成分含有量 (wt%)	ハイドロキノン 成分含有量 (wt%)	耐衝撃強度 (kgf/cm)		ガラス転移温度 (℃)
			25℃	150℃	
実施例1	49.7	50.3	2.1	2.1	172
実施例2	50.5	49.5	2.1	1.9	175
実施例3	51.1	48.9	2.0	1.9	169
実施例4	10.0	90.0	1.9	1.8	165
比較例1	10.0	0	2.2	0.7	163
比較例2	55.0	45.0	2.1	0.8	158
比較例3	0	0	1.1	0.2	85
比較例4	0	0	2.0	0.3	106

【0052】

【発明の効果】本発明による熱可塑性ポリヒドロキシポリエーテル樹脂を用いると、吸水性が小さく、密着性があり、かつガラス転移点が165℃を超えるフィルムが得られる。これは、耐熱性、耐水性に優れた特徴を有し、高温高湿環境においても物性が実質上低下しない絶縁性フィルムを提供するものであり、その技術上の意味※20

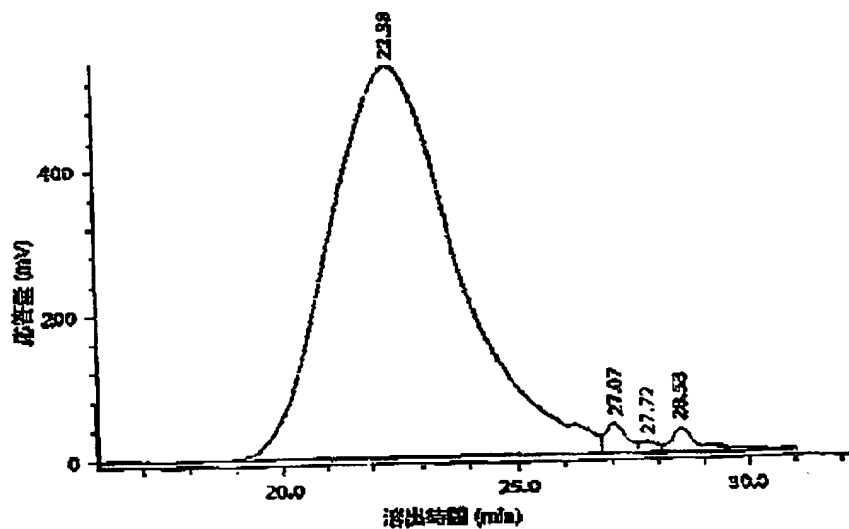
※は極めて大きなものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた熱可塑性ポリエーテル樹脂のGPCチャートで

【図2】実施例1で得られた熱可塑性ポリエーテル樹脂のIRスペクトル図

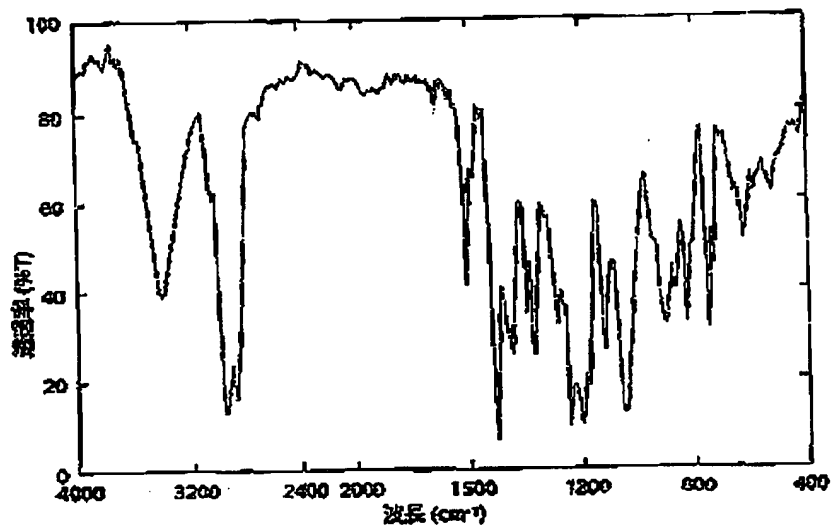
【図1】



(9)

待明平 1

【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**